


Nonaqueous- electrolyt secondary batt ry

Patent Number: ☐ EP0996179
Publication date: 2000-04-26
Inventor(s): HARA TOMITARO (JP); HATAZAWA TSUYONOBU (JP); HATSUTA KAZUHITO (JP)
Applicant(s):: SONY CORP (JP)
Requested Patent: ☐ JP2000133218 (JP00133218)
Application Number: EP19990121063 19991021
Priority Number(s): JP19980303086 19981023
IPC Classification: H01M2/06 ; H01M2/08 ; H01M2/30 ; H01M10/40 ; H01M2/02
EC Classification:
Equivalents: CN1254193, ☐ US6316140

Abstract

A nonaqueous-electrolyte secondary battery (1) is disclosed which is capable of maintaining satisfactory adhesiveness of leads (3,4) of terminals of electrodes in heat-welded portions of a case (2) of the nonaqueous-electrolyte secondary battery without deterioration of the moistureproofing characteristics. A battery element is accommodated in a case constituted by laminated films such that the battery element is encapsulated by heat welding. Leads of terminals of electrodes electrically conducted with the electrodes which constitute the battery element are exposed to the outside portion of the nonaqueous-electrolyte secondary battery through heat-welded portions. Portions of the leads of the terminals of the electrodes corresponding to the heat-welded portions are coated with an olefine adhesive layer containing a titanate coupling material and a coating layer made of resin which is the same as resin which forms the innermost layer of each of the laminated films. 

Data supplied from the esp@cenet database - I2



(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(43) Date of publication:
26.04.2000 Bulletin 2000/17

(51) Int Cl.7: **H01M 2/06, H01M 2/08,
H01M 2/30, H01M 10/40,
H01M 2/02**

(21) Application number: **99121063.4**

(22) Date of filing: **21.10.1999**

(84) Designated Contracting States:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Designated Extension States:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventors:
• **Hatazawa, Tsuyonobu**
Shinagawa-ku, Tokyo (JP)
• **Hatsuta, Kazuhito**
Shinagawa-ku, Tokyo (JP)
• **Hara, Tomitaro**
Shinagawa-ku, Tokyo (JP)

(30) Priority: **23.10.1998 JP 30308698**

(71) Applicant: **SONY CORPORATION**
Tokyo (JP)

(74) Representative:
MÜLLER & HOFFMANN Patentanwälte
Innere Wiener Strasse 17
81667 München (DE)

(54) **Nonaqueous-electrolyte secondary battery**

(57) A nonaqueous-electrolyte secondary battery (1) is disclosed which is capable of maintaining satisfactory adhesiveness of leads (3,4) of terminals of electrodes in heat-welded portions of a case (2) of the nonaqueous-electrolyte secondary battery without deterioration of the moistureproofing characteristics. A battery element is accommodated in a case constituted by laminated films such that the battery element is encapsulated by heat welding. Leads of terminals of electrodes

electrically conducted with the electrodes which constitute the battery element are exposed to the outside portion of the nonaqueous-electrolyte secondary battery through heat-welded portions. Portions of the leads of the terminals of the electrodes corresponding to the heat-welded portions are coated with an olefine adhesive layer containing a titanate coupling material and a coating layer made of resin which is the same as resin which forms the innermost layer of each of the laminated films.

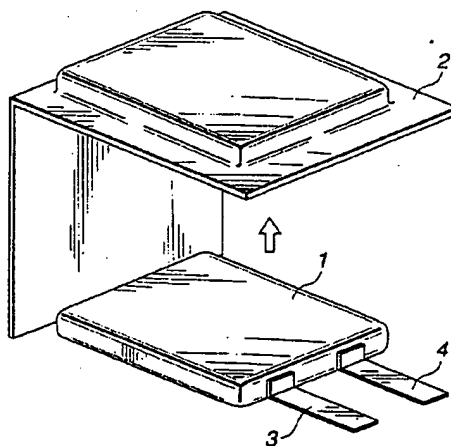


FIG.1

Description

BACKGROUND OF THE INVENTION5 Field of the Invention

[0001] The present invention relates to a nonaqueous-electrolyte secondary battery incorporating a battery device accommodated in a case constituted by a laminated film, and more particularly to an improvement in a portion for heat-welding leads of terminals of electrodes and the case of the battery to each other.

10

Description of the Related Art

[0002] In recent year, a variety of portable electronic apparatuses including a camcorder, a portable telephone and a portable computer have been marketed. Under the foregoing circumstances, reduction in the size and weight of the foregoing electronic apparatuses has been attempted. As a portable power source for the electronic apparatus, a battery, in particular, a secondary battery, and more particularly, nonaqueous-electrolyte secondary battery (a so-called lithium ion battery) have energetically been researched and developed to realize a battery which has a small thickness and which can be folded.

15

[0003] As an electrolyte of the shape variable battery, research and development of solidified electrolytic solution have energetically been performed. In particular, a solid polymer electrolyte having a structure that lithium salt is dissolved in a gel electrolyte which is a solid electrolyte containing a plasticizer has attracted attention.

20

[0004] On the other hand, research and development have been performed about a variety of batteries of a type which is encapsulated in laminated films obtained by bonding plastic films or a plastic film and a metal member to each other to use the advantages of the battery of the foregoing type that the thickness and weight can be reduced. It is an important fact for a battery of the foregoing type to realize reliable sealing characteristic as well as or better than that of a metal tube.

25

[0005] To meet the foregoing requirement, an attempt has been suggested in, for example, Japanese Patent Laid-Open No. 56-71278. According to the disclosure, leads coated with resin are used to draw out terminals of electrodes from a sheet member which encapsulates a battery so as to improve sealing characteristics.

30

[0006] In Japanese Patent Laid-Open No. 3-62447, an attempt has been suggested to improve the sealing characteristics by using polyethylene denatured with acrylic acid or polypropylene denatured with acrylic acid as the resin employed to form the seal portion of the encapsulating member.

35

[0007] Another attempt has been suggested in, for example, Japanese Patent Laid-Open No. 9-288998. According to the disclosure, leads coated with polyolefine resin denatured with maleic acid are used to draw out terminals of electrodes from a sheet shape member which encapsulates a battery. Also the sealing portion of the sheet shape member for encapsulating the battery is made of polyolefine resin denatured with maleic acid. Thus, the sealing characteristic can be improved.

40

[0008] The method disclosed in Japanese Patent Laid-Open No. 56-71278 having the structure that the member for encapsulating the battery is made of one type of the resin, however, encounters inward penetration of water through the resin. What is worse, penetration and volatilization of the electrolytic solution cannot be prevented. Therefore, the foregoing method cannot preferably be applied to a battery which uses a solid electrolyte composed of organic solvent.

45

[0009] The methods disclosed in Japanese Patent Laid-Open No. 3-62447 and Japanese Patent Laid-Open No. 9-288998 has a structure that the overall polarity of the resin is raised to improve the sealing characteristics with the terminals of the electrodes made of metal. Therefore, the affinity with water is undesirably enhanced in spite of improvement in the sealing characteristics. As a result, there arises a problem in that water is undesirably introduced in the long term.

50

SUMMARY OF THE INVENTION

[0010] In view of the foregoing, an object of the present invention is to sufficiently maintain the sealing characteristics of leads of terminals of electrodes in the heat welding portion of the case without deterioration in the resistance against moisture penetration. Another object of the present invention to provide a nonaqueous-electrolyte secondary battery exhibiting excellent moisture resistance and long lifetime against charge-discharge cycles.

55

[0011] To achieve the foregoing objects, according to one aspect of the present invention, there is provided a nonaqueous-electrolyte secondary battery comprising: a case constituted by laminated films; a battery element accommodated in the case and encapsulated in the case by heat welding; and leads of terminals of electrodes electrically conducted with the electrodes which are exposed to the outside portion of the case such that the leads are surrounded by heat-welded portions, wherein a portion of at least either of the leads of the terminals of the electrodes corresponding

to the heat-welded portion is coated with an olefine adhesive layer containing a titanate coupling material and a coating layer made of resin which is the same as resin which forms the innermost layer of each of the laminated films.

[0012] As described above, the portions of the leads of the terminals of the electrodes corresponding to the heat-welded portions are coated with the olefine adhesive layer containing the titanate coupling material. Thus, the adhesiveness of the metal leads of the terminals of the electrodes with respect to the resin can considerably be improved.

[0013] The olefine adhesive layer is provided for only the portions corresponding to the leads of the terminals of the electrodes. Therefore, enhancement of the affinity with respect to water occurs in very small regions. Hence it follows that introduction of water can substantially be prevented.

[0014] As described above, the olefine adhesive layer is coated with the coating layer made of the resin which is the same as the resin which forms the innermost layer of each of the laminated films. The coating layer can be integrated with the case so that the adhesiveness is furthermore improved. Moreover, the olefine adhesive layer is coated with the foregoing coating layer so that introduction of water from the foregoing portion is satisfactorily prevented.

[0015] Other objects, features and advantages of the invention will be evident from the following detailed description of the preferred embodiments described in conjunction with the attached drawings.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0016]

Fig. 1 is an exploded perspective view showing an example of the structure of a nonaqueous-electrolyte secondary battery according to the present invention;

Fig. 2 is a schematic perspective view showing an example of the structure of the nonaqueous-electrolyte secondary battery according to the present invention;

Fig. 3 is a partially-broken schematic and perspective view showing a heat-welded portion of a case; and

Fig. 4 is a cross sectional view showing a lead of a terminal of a negative electrode.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

[0017] The structure of a nonaqueous-electrolyte secondary battery according to the present invention will now be described with reference to the drawings.

[0018] The nonaqueous-electrolyte secondary battery according to the present invention is, for example, a solid electrolyte battery or a gel electrolyte battery. As shown in Figs. 1 and 2, a battery element 1 contains a solid electrolyte or a gelelectrolyte placed between an active material layer of a positive electrode and an active material layer of a negative electrode. The battery element 1 is accommodated in a case 2 constituted by laminated films. Then, the peripheral portion of the case 2 is welded with heat so that the battery element 1 is encapsulated.

[0019] The battery element 1 is provided with a negative-electrode terminal lead 3 which is electrically connected to the negative electrode, which constitutes the battery element 1, and a positive electrode terminal lead 4 which is electrically connected to the positive electrode. The negative-electrode terminal lead 3 and the positive electrode terminal lead 4 are draw out to the outside portion of the case 2.

[0020] The nonaqueous-electrolyte secondary battery according to the present invention has a structure that the negative-electrode terminal lead 3 and the positive electrode terminal lead 4 are held by heat-welded portions of the case 2 and exposed to the outside portion of the case 2 when the battery element 1 is encapsulated by the case 2. At least portions of the negative-electrode terminal lead 3 and the positive electrode terminal lead 4 which are held by the laminated films and arranged to be welded with heat are attempted to realize a satisfactory adhesiveness with the metal which constitutes the terminals and that with the innermost layers of the laminated films. To achieve this, each of the foregoing portions of the negative-electrode terminal lead 3 and the positive electrode terminal lead 4 is coated with an olefine adhesive layer containing a titanate coupling material and resin which is the same as resin which forms the innermost layer of the laminated film.

[0021] The foregoing structure is shown in Fig. 3. The case 2 is constituted by three layers consisting of, for example, a case protective layer 21, an aluminum layer 22 and a heat-welded layer (the innermost layer of the laminate) 23. The peripheral portion of the case 2 is welded with heat so that the inside portion of the case 2 is sealed. Therefore, the peripheral portions of the case 2 each having a predetermined width serve as heat-welded portions 2a. The heat-welded layers 23 in the heat-welded portion 2a are welded to each other with heat.

[0022] Therefore, the negative-electrode terminal lead 3 and the positive electrode terminal lead 4 traverse the heat-welded portions 2a. Thus, the negative-electrode terminal lead 3 and the positive electrode terminal lead 4 are drawn out to the outside portion of the case 2.

[0023] In the present invention, portions of the negative-electrode terminal lead 3 and the positive electrode terminal lead 4 corresponding to the heat-welded portions 2a are coated with an olefine adhesive layer 5 and a coating layer

6. Fig. 4 shows an example of the structure for coating the negative-electrode terminal lead 3. The negative-electrode terminal lead 3 is first coated with the olefine adhesive layer 5. Then, the olefine adhesive layer 5 is coated with the coating layer 6 made of resin which is the same as resin for forming the innermost layer (the heat-welded layer 23) of the laminated film which constitutes the case 2.

5 [0024] The olefine resin for forming the olefine adhesive layer 5 may be any one of a variety of olefine resin materials, such as polyethylene, polypropylene, denatured polyethylene or denatured polypropylene, having a commercial moistureproofing grade. As an alternative to this, adhesive polyolefine resin may be employed which is represented by "BONDYNE" which is trade name of Sumitomo Chemical and "POLYTACK" which is trade name of Idemitsu Petro-chemistry. Note that a mixture of two or more types of the foregoing materials may be employed. The employed material is diluted in solvent, such as toluene, so that solution is prepared. Then, the surfaces of the leads of the terminals of the electrodes are coated with the foregoing solution by using a brush or a dispenser. Then, the wet portions are heated so as to be dried so that the olefine adhesive layer 5 is formed.

10 [0025] Then, a titanate coupling material exemplified later is mixed in an adequate quantity with the olefine adhesive layer 5. Thus, satisfactory adhesiveness with the metal constituting the terminals and that with the resin which constitutes the innermost layer of the laminated film can furthermore reliably be obtained without any deterioration in the moistureproofing characteristic.

15 [0026] The titanate coupling material is exemplified by tetraalkoxy titanium compounds expressed by general formula $Ti(OR)_4$ (where R is carbon hydride), such as diisopropoxy bis (ethylacetoacetate) titanium, tetraisopropoxytitanium, tetra-n-butoxytitanium, tetrakis (2-ethylhexyloxy) titanium, tetrastearoyloxytitanium and tetramethoxytitanium or an acylate compound obtainable from reactions between the foregoing compound and carboxylic acid anhydride.

20 [0027] Also any one of the following materials may be employed: titanium xylate compounds expressed by general formula $(HOYO)_2Ti(OR)_2$ or $(H_2NYO)_2Ti(OR)_2$ (where each of Y and R is carbon hydride), such as diisopropoxybis (acetylacetonate) titanium, isopropoxy (2-ethyl-1, 3-hexanediorate) titanium, direction (2-ethylhexoxy) bis (2-ethyl-1, 3-hexanediorate) titanium, di-n-butoxybis (triethanolamine) titanium, tetraacetylacetate titanium, hydroxybis (lactate) and titanium.

25 [0028] As an alternative to this, a titanate coupling material composed of a titanium compound or an alcoxypolytitanylacrylate compound selected from a group consisting of the following materials may be employed: isopropyl triisostealoyl titanate, isopropyltri-n-dodecylbenzenesulfonyl titanate, isopropyltris (dioctylpyrophosphate) titanate, tetraisopropylbis (dioctylphosphite) titanate, tetraoctylbis (ditridecylphosphite) titanate, tetra (2, 2-diaryloxymethyl-1-butyl) bis (ditridecyl) phosphite titanate, bis (dioctylpyrophosphate) oxyacetate titanate, bis (dioctylpyrophosphate) ethylene titanate, isopropyltrioctanoyl titanate, isopropylidimethacryloyl isostealoyl titanium, isopropylisostealoyldiacryl titanate, isopropyltri (dioctylphosphate) titanate, isopropyltricumylphenyl titanate and isopropyltri (N-aminoethyl, aminoethyl) titanate. The foregoing material may be employed solely or mixture of the foregoing materials may be employed.

30 [0029] One of the foregoing materials may be employed or a mixture of two or more materials may be mixed with each other so as to be blended into the olefine adhesive layer 5.

35 [0030] The coating layer 6 used to coat the olefine adhesive layer 5 is made of the resin which is the same as the resin which forms the innermost layer of the laminated film. Any one of a variety of the following olefine resin materials each having the commercial moistureproofing grade may be employed: polyethylene, polypropylene, denatured polyethylene and denatured polypropylene. As the bonding method, a film made of the foregoing olefine resin may be used, followed by contact-bonding the olefine resin film or by welding the same with heat. As an alternative to this, an insert molding method or the like may be employed.

40 [0031] The electrode terminal leads (the negative-electrode terminal lead 3 and the positive electrode terminal lead 4) are connected to the corresponding positive and negative electrodes. It is preferable that the material of the positive electrode terminal lead 4 is aluminum, titanium or their mixture from a viewpoint of realizing a high potential and a characteristic free from dissolution. It is preferable that the negative-electrode terminal lead 3 may be made of copper, nickel or their alloy.

45 [0032] Since the negative-electrode terminal lead 3 made of nickel or the like some times raises a problem of unsatisfactory adhesiveness, the olefine adhesive layer 5 and the coating layer 6 may be provided for only the negative-electrode terminal lead 3.

50 [0033] The innermost layer of the laminated film must have resistance against the electrolytic solution and penetration of moisture. To meet the foregoing requirements, it is preferable that polyethylene, polypropylene or a denatured material of polyethylene or polypropylene is employed. The foregoing resin, however, suffers from poor adhesiveness with metal forming the terminals of the electrodes. To simply improve the adhesiveness with metal, it might be feasible to employ resin denatured with acrylic acid or maleic acid or resin having the polarity raised by an ionomer process. If the polarity is raised by the foregoing method, also affinity with water is undesirably enhanced. In the foregoing case, only initial adhesiveness is realized. As the time elapses, water is introduced greatly as compared with the denatured material, causing the adhesiveness to deteriorate. As a result, water in a large quantity undesirably penetrates. Therefore, it is inadvisable to provide the foregoing olefine resin having the improved polarity for the innermost layer of the

resin provided for the leads of the terminals of the electrode or the laminated film to obtain the adhesiveness with metal which constitutes the terminals of the electrodes.

5 [0034] In the present invention, the olefine adhesive layer 5 is formed on metal which constitutes the leads of the terminals of the electrode, the olefine adhesive layer 5 containing the titanate coupling material mixed in a proper quantity and having improved adhesiveness with metal without deterioration of the moistureproofing characteristic. Therefore, a satisfactory state of adhesion can be realized between metal constituting the leads of the terminals of the electrodes and the olefine resin provided for the innermost layer of titanate laminated film such that penetration of water can significantly be prevented.

10 [0035] Moreover, the olefine adhesive layer 5 is made of the resin (the coating layer 6) which is the same as the resin which constitutes the innermost layer of the laminated film. Therefore, the problem that the olefine adhesive agent absorbs moisture before use of the nonaqueous-electrolyte secondary battery can be prevented. Hence it follows that strong adhesion with the resin constituting the innermost layer of the laminated film and having the polarity, which has not been improved, can be realized by using heat.

15 [0036] The olefine adhesive agent has a structure that the olefine resin contains the titanate coupling material by 0.3 wt% to 20 wt%, preferably 0.5 wt% to 10 wt%.

[0037] If the quantity of the titanate coupling material is 0.3 wt% or smaller, the adhesiveness cannot be improved. If the quantity is 20 wt% or larger, strong coagulation of the titanate coupling material inhibits formation of a strong adhesive layer. To form a strong adhesiveness, it is preferable that the quantity is 0.5 wt% or larger. To realize a uniform material, it is preferable that the quantity is 10 wt% or smaller.

20 [0038] When the thickness of the olefine adhesive layer 5 containing the titanate coupling material is 0.5 μm or smaller, the adhesiveness cannot be improved. If the thickness is 100 μm or larger, the mechanical strength required for the adhesive layer cannot be obtained. If the thickness is 1 μm or smaller, the operation for forming a uniform layer cannot easily be performed. If the thickness is 50 μm or larger, water in an excessively large quantity penetrates the olefine adhesive layer 5.

25 [0039] The thickness of the coating layer 6, which is formed on the olefine adhesive layer 5 containing the titanate coupling material and which is made of the resin which is the same as the resin which constitutes the innermost layer of the laminated film, is not less than 1 μm nor more than 100 μm , preferably not less than 5 μm nor more than 50 μm . If the thickness is 1 μm or smaller, the effect of protecting the olefine adhesive layer 5 from moisture required before use cannot be realized. If the thickness is 100 μm or larger, an excessively large quantity of water penetrates the coating layer 6.

30 [0040] As a simple and reliable method of forming the coating layer 6 on the olefine adhesive layer 5, the heat welding method may be employed. If the thickness of the coating layer 6 is 5 μm or smaller, the thickness is undesirably changed to about 1 μm during the welding process. Therefore, it is preferable that the thickness of the coating layer 6 is 5 μm or larger. The coating layer 6 is an intermediate layer between the olefine adhesive layer 5 and the innermost layer of the laminated film. Therefore, an excessively large thickness is not required. To prevent a loss of electricity and heat which are used during the heat welding process, it is preferable that the thickness is 50 μm or smaller.

35 [0041] When the battery element 1 is a solid electrolyte battery or a gel electrolyte battery, a polymer material for preparing the solid polymer electrolyte may be any one of the following materials: silicon gel, acrylic gel, acrylonitrile gel, polyphosphagen denatured polymer, polyethylene oxide, polypropylene oxide, their composite polymer, crosslinked polymer, denatured polymer, fluorine polymer, for example, poly (vinylidene fluoride), poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropolypropylene), poly (vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) and poly (vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene). Also a mixed material of the foregoing materials may be employed. As a matter of course, the polymer material is not limited to the foregoing material.

45 [0042] A method of obtaining the solid electrolyte or the gel electrolyte laminated on the positive-electrode active material layer or the negative-electrode active material layer will now be described. Solution is prepared which is composed of a polymer compound, salt of electrolyte and solvent (and a plasticizer in a case of the gel electrolyte). Then, positive-electrode active material layer or the negative-electrode active material layer is impregnated with the foregoing solution. Then, the solvent is removed so that a solid electrolyte is obtained. The positive-electrode active material layer or the negative-electrode active material layer is impregnated with a portion of the solid electrolyte laminated on the positive-electrode active material layer or the negative-electrode active material layer so that the foregoing electrolyte is solidified. When the crosslinking type material is employed, light or heat is used to realize crosslinking so that a solid material is obtained.

50 [0043] The gel electrolyte is composed of the plasticizer containing lithium salt and a matrix polymer in a quantity not less than 2 wt% nor more than 30 wt%. To obtain the gel electrolyte, ester, ether or carbonic ester may solely be employed or as one of the components of the plasticizer.

55 [0044] The matrix polymer for gelling the carbonic ester in the process for preparing the gel electrolyte may be any one of polymers for use to constitute the gel electrolyte. From a viewpoint of stability of oxidation and reduction, it is preferable that fluorine polymer, for example, poly (vinylidene fluoride) or poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropolypropylene).

propylene), is employed.

[0045] The lithium salt which is contained in the gel electrolyte or the polymer solid electrolyte may be lithium salt for use in a usual electrolytic solution of a battery. The lithium compound (salt) is exemplified by the following materials. Note that the present invention is not limited to the following materials.

5 [0046] The lithium compound (salt) is exemplified by: lithium chloride, lithium bromide, lithium iodide, lithium chlorate, lithium perchlorate, lithium bromate, lithium iodate, lithium nitrate, lithium tetrafluoroborate, lithium hexafluorophosphate, lithium acetate, bis (trifluoromethanesulfonyl) imidolithium, LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, LiAlCl_4 or LiSiF_6 .

[0047] The foregoing lithium compound may be employed solely or a plurality of the lithium compounds may be mixed. It is preferable that LiPF_6 or LiBF_4 is employed from a viewpoint of stability of oxidation and reduction.

10 [0048] The lithium salt is dissolved at a concentration of 0.1 mol to 3.0 mol in the plasticizer in a case of the gel electrolyte, preferably 0.5 mol/liter to 2.0 mol/liter.

[0049] The battery according to the present invention can be constituted by a method similar to a method for constituting a conventional lithium ion battery except for the structure of the present invention in which the foregoing gel electrolyte or the solid electrolyte containing the foregoing carbonic ester is employed.

15 [0050] The material of the negative electrode of the lithium ion battery may be a material which is able to dope/dedope lithium. The foregoing material of the negative electrode may be a carbon material, such as non-graphitizing carbon or a graphite material. Specifically, any one of the following carbon materials may be employed: pyrocarbon; cokes (pitch cokes, needle cokes or petroleum cokes); graphite; vitreous carbon, a sintered compact of an organic polymer compound (a material obtained by sintering phenol resin or furan resin at a proper temperature so as to be carbonized); carbon fiber and active carbon. As an alternative to this, the material which is able to dope/dedope lithium may be a polymer material, such as polyacetylene or polypyrrole, or oxide, such as SnO_2 . When the negative electrode is manufactured from any one of the foregoing materials, a known binder and the like may be added.

20 [0051] The positive electrode may be manufactured by using metal oxide, metal sulfide or a specific polymer to correspond to the type of the required battery. When the lithium ion battery is manufactured, the active material of the positive electrode may be any one of the following materials: metal sulfide or oxide which does not contain lithium, for example, TiS_2 , MoS_2 , NbSe_2 or V_2O_5 ; or composite lithium oxide mainly composed of Li_xMO_2 (where M is one or more types of transition metal and x which varies depending on the state of charge/discharge of the battery is usually not less than 0.05 nor more than 1.10). It is preferable that the transition metal M which constitutes the composite lithium oxide is Co, Ni, Mn or the like. The composite lithium oxide is exemplified by LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (where $0 < y < 1$) and LiMn_2O_4 . The foregoing composite lithium oxide is an active material for the positive electrode which is capable of generating high voltage and which exhibits a satisfactory energy density. Plural types of the foregoing active materials may be contained in the positive electrode. When the active material is employed to manufacture the positive electrode, a known conductive material and a binder may be added.

35 Examples

[0052] Examples and comparative examples of the present invention will now be described on the basis of results of experiments.

40 Manufacture of Sample Batteries

[0053] Initially, the negative electrode was manufactured as follows.

45 [0054] Ninety parts by weight of powder of graphite and 10 parts by weight of poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) serving as the binder were mixed with each other so that a mix for the negative electrode was prepared. Then, the mix for the negative electrode was dispersed in N-methyl-2-pyrrolidone so that slurry was obtained. The slurry was uniformly applied to either side of elongated copper foil which was a collector for the negative electrode and which had a thickness of 10 μm . Then, wet slurry was dried, and then a compression molding process was performed by operating a roll pressing machine. Thus, the negative electrode was manufactured.

[0055] On the other hand, the positive electrode was manufactured as follows.

50 [0056] To obtain a positive-electrode active material (LiCoO_2), lithium carbonate and cobalt carbonate were mixed with each other at a ratio of 0.5 mol:1 mol. Then, the mixture was baked in air at 900°C for 5 hours. Then, 91 parts by weight of obtained LiCoO_2 , 6 parts by weight of graphite serving as a conducting material and 10 parts by weight of poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropolypropylene) were mixed with one another so that a mix for the positive electrode was prepared. Then, the mix for the positive electrode was dispersed in N-methyl-2-pyrrolidone so that slurry was obtained. The slurry was uniformly applied to elongated aluminum foil which was a collector of the positive electrode and which had a thickness of 20 μm . Then, wet slurry was dried, and then a compression molding process was performed by operating a roll pressing machine. Thus, the positive electrode was manufactured.

55 [0057] The gel electrolyte was obtained as follows.

5 [0058] Each of the negative electrode and the positive electrode was uniformly coated with solution and impregnated with the same which was obtained as follows: 10 parts by weight of poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropolypropylene) having a weight average molecular weight Mw which was 600,000 and 60 parts by weight of diethyl carbonate were mixed and dissolved in 30 parts by weight of a plasticizer composed of 42.5 parts by weight of ethylene carbonate (EC), 42.5 parts by weight of polypropylene carbonate (PC) and 15 parts by weight of LiPF₆. Then, the negative electrode and the positive electrode were allowed to stand at room temperatures for 8 hours. Then, dimethyl carbonate was vaporized and removed so that a gel electrolyte was obtained.

10 [0059] The negative electrode and the positive electrode which were coated with the gel electrolyte were pressed against each other such that the gel electrolyte portions faced each other. As a result, a flat gel electrolyte battery having a size 2.5 cm × 4.0 cm and a thickness of 0.3 mm was manufactured.

15 [0060] A lead of the terminal of the positive electrode made of aluminum and a lead of the terminal of the negative electrode made of nickel were welded to portions of the electrodes on each of which the active material layer was not applied (the aluminum foil portion of the positive electrode and the copper foil portion of the negative electrode). Then, the battery element was inserted into an encapsulating medium constituted by the laminated film. Then, the laminated film was welded with heat under conditions of 200°C and 10 seconds such that the width of sealing was 5 mm. Thus, test batteries were manufactured.

Examples and Comparative Examples

20 [0061] As shown in Table 1, the composition of the material, the quantity of the contained titanate coupling material, the thickness of the adhesive layer on the lead of the terminal, the thickness of the olefine resin (the coating layer) applied to the adhesive layer and the terminal subjected to the process were varied to manufacture sample batteries by the above-mentioned method of manufacturing the test battery.

25 [0062] When only either of the positive electrode or the negative electrode was subjected to the process, the adhesive agent was not applied to the other electrode. Similarly to the innermost layer of the laminated film, only the resin film was previously welded with heat.

30

35

40

45

50

55

Table 1

5		Composition of Material	Quantity of Contained Coupling Material (wt%)	Thickness of Adhesive Layer on Lead of Terminal (μm)
10	Example 1	A-a	3	15
	Example 2			
15	Example 3			
	Example 4	A-b	7	3
	Example 5			
20	Example 6			
	Example 7	A-c	5	10
25	Example 8			
	Example 9			
	Example 10	B-a	5	10
30	Example 11			
	Example 12			
35	Example 13	B-b	8	10
	Example 14			
	Example 15			
40	Example 16	B-c	4	15
	Example 17			

	Example 18			
5	Example 19	C-a	4	15
	Example 20			
	Example 21			
10	Example 22			
	Example 23	C-b	7	7
	Example 24			
15	Example 25			
	Example 26	C-c	2	10
20	Example 27			
	Comparative Example 1			
25	Comparative Example 2	A-a	3	15
30	Comparative Example 3			
	Comparative Example 4			
35	Comparative Example 5	A-b	7	0.3
				120
				0.7
40	Comparative Example 6	A-c	0.1	10
	Comparative Example 7		0.4	
45	Comparative Example 8		12	

5	Comparative Example 9	D-d		
	Comparative Example 10	E-e		
10	Comparative Example 11	F-f		

15		Thickness of Olefine Resin Applied to Adhesive Layer (μm)	Terminal Subjected to Process
	Example 1	15	only Al for positive electrode
	Example 2		only Ni for negative electrode
20	Example 3		both of positive and negative electrodes
	Example 4	30	only Al for positive electrode
	Example 5		only Ni for negative electrode
25	Example 6		both of positive and negative electrodes
	Example 7	20	only Al for positive electrode
	Example 8		only Ni for negative electrode
30	Example 9		both of positive and negative electrodes
	Example 10	15	only Al for positive electrode
	Example 11		only Ni for negative electrode
	Example 12		both of positive and negative electrodes
35	Example 13	20	only Al for positive electrode
	Example 14		only Ni for negative electrode
	Example 15		both of positive and negative electrodes
40	Example 16	20	only Al for positive electrode
	Example 17		only Ni for negative electrode
	Example 18		both of positive and negative electrodes
	Example 19	20	only Al for positive electrode
45	Example 20		only Ni for negative electrode
	Example 21		both of positive and negative electrodes
	Example 22	30	only Al for positive electrode
50	Example 23		only Ni for negative electrode
	Example 24		both of positive and negative electrodes
	Example 25	15	only Al for positive electrode
	Example 26		only Ni for negative electrode
55	Example 27		both of positive and negative electrodes

(continued)

		Thickness of Olefine Resin Applied to Adhesive Layer (μm)	Terminal Subjected to Process
5	Comparative Example 1	150	both of positive and negative electrodes
	Comparative Example 2	1	
	10	Comparative Example 3	30
Comparative Example 4			
Comparative Example 5			
15	Comparative Example 6	20	both of positive and negative electrodes
	Comparative Example 7		
	Comparative Example 8		
20	Comparative Example 9	100	both of positive and negative electrodes
	Comparative Example 10		
	Comparative Example 11		

[0063] The resin for use to form the innermost layer of the laminated film in Table was as follows.

- A: CPP (cast polypropylene)
- B: PE (polyethylene) denatured CPP
- C: LLDPE (straight-chain low-density polyethylene)
- D: LLDEP denatured with maleic acid
- E: CPP denatured with maleic acid
- F: PE denatured with acrylic acid

[0064] The composition of the adhesive layer formed on the lead of the terminal of the electrode was as follows:

- a: A mixed material composed of 20 wt% EPR (ethylenepropylene rubber), 40 wt% toluene and 40 wt% xylene was mixed and dissolved at 60°C, followed by adding diisopropoxybis (ethylacetoacetate) titanium was added in such a manner that the composition shown in Table 1 was realized. After application, the applied solution was dried at 150°C for one hour.
- b: A mixed material composed of 20 wt% of CPP denatured with PE, 10 wt% of decalin and 70 wt% of toluene was mixed and dissolved at 40°C, followed by adding tetraisopropoxy titanium was added in such a manner that the composition shown in Table 1 was realized. After application, the applied solution was dried at 150°C for one hour.
- c: A mixed material composed of 10 wt% of EPR, 10 wt% of CPP denatured with PE, 10 wt% of decalin and 70 wt% of toluene was mixed and dissolved at 40°C, followed by adding tetra-n-butoxy titanium was added in such a manner that the composition shown in Table 1 was realized. After application, the applied solution was dried at 150°C for one hour.
- d: Films made of LLCEP denatured with maleic acid and each having a thickness of 100 μm were welded to the upper and lower surfaces of the electrode such that the films faced each other.
- e: Films made of CPP denatured with maleic acid and each having a thickness of 100 μm were welded to the upper and lower surfaces of the electrode such that the films faced each other.
- f: Films made of PE denatured with acrylic acid and each having a thickness of 100 μm were welded to the upper and lower surfaces of the electrode such that the films faced each other.

Evaluation

[0065] The test batteries according to Examples 1 to 27 and Comparative Examples 1 to 11 were introduced into a thermo-hygrostat tank set to 70°C and relative humidity of 90 %. After a lapse of 720 hours, the concentration of water was measured by the Karl Fischer's method.

[0066] The test batteries according to Examples 1 to 27 and Comparative Examples 1 to 11 were introduced into a

thermo-hygrostat tank set to 40° C and 65 % which was the relative humidity to perform charge/discharge cycle tests at 2-hour discharge (1/2C) of theoretical capacity such that the charge and discharge were performed 500 times. Thus, retention ratios of the discharge capacities were measured.

[0067] Results were shown in Table 2.

Table 2

	Concentration of Water (ppm)	Discharge Capacity Retention Ratio (%)
Example 1	3	90
Example 2	3	90
Example 3	2	93
Example 4	5	90
Example 5	3	90
Example 6	1	95
Example 7	4	89
Example 8	3	91
Example 9	2	97
Example 10	5	90
Example 11	3	90
Example 12	1	96
Example 13	3	91
Example 14	3	91
Example 15	1	96
Example 16	2	91
Example 17	4	90
Example 18	2	93
Example 19	3	92
Example 20	2	92
Example 21	1	95
Example 22	4	90
Example 23	2	91
Example 24	1	96
Example 25	3	90
Example 26	2	91
Example 27	1	95
Comparative Example 1	12	70
Comparative Example 2	7	78
Comparative Example 3	9	75
Comparative Example 4	9	77
Comparative Example 5	8	75
Comparative Example 6	9	80
Comparative Example 7	7	78

Table 2 (continued)

	Concentration of Water (ppm)	Discharge Capacity Retention Ratio (%)
Comparative Example 8	7	77
Comparative Example 9	15	68
Comparative Example 10	15	70
Comparative Example 11	97	30

[0068] As can be understood from Table 2, Examples 1 to 27 structured such that the adhesiveness of the leads of the terminals of the electrodes were improved without dependency on the improvement in the polarity of the olefine resin and the adhesive layer and the olefine resin layer formed on the adhesive layer were caused to have optimum thicknesses such that excessive enlargement of the thicknesses were prevented were able to satisfactory prevent introduction of water. Therefore, satisfactory cycle resistance characteristics were confirmed. Comparative Examples 1 to 8 were resulted in unsatisfactory moistureproofing characteristics as compared with the examples because the thicknesses of the layers were not optimized and the quantity of the coupling agent was not set properly. Comparative Examples 9 to 11 resulted in furthermore unsatisfactory results because of the moisture absorption of the employed resin.

[0069] As can be understood from the foregoing description, the present invention is able to maintain the adhesiveness of the leads of the terminals of the electrode in the heat-welded portions with the case without deterioration in the moistureproofing characteristics. As a result, a nonaqueous-electrolyte secondary battery exhibiting excellent moistureproofing characteristics and a long lifetime against charge/discharge cycles can be provided.

[0070] Although the invention has been described in its preferred form and structure with a certain degree of particularity, it is understood that the present disclosure of the preferred form can be changed in the details of construction and in the combination and arrangement of parts without departing from the spirit and the scope of the invention as hereinafter claimed.

Claims

1. A nonaqueous-electrolyte secondary battery comprising:

a case constituted by laminated films;

a battery element accommodated in said case and encapsulated in said case by heat welding; and

leads of terminals of electrodes electrically conducted with said electrodes which are exposed to the outside portion of said case such that said leads are surrounded by heat-welded portions, wherein a portion of at least either of said leads of said terminals of said electrodes corresponding to said heat-welded portion is coated with an olefine adhesive layer containing a titanate coupling material and a coating layer made of resin which is the same as resin which forms the innermost layer of each of said laminated films.

2. A nonaqueous-electrolyte secondary battery according to claim 1, wherein said lead of said terminal of said electrode coated with said olefine adhesive layer containing said titanate coupling material and said coating layer made of the resin which is the same as the resin which forms the innermost layer of said laminated films is a lead of a terminal of an electrode for a negative electrode.

3. A nonaqueous-electrolyte secondary battery according to claim 2, wherein said lead of said terminal of said electrode for said negative electrode is made of nickel.

4. A nonaqueous-electrolyte secondary battery according to claim 1, wherein the quantity of said titanate coupling material contained in said olefine adhesive layer is 0.3 wt% to 20 wt%.

5. A nonaqueous-electrolyte secondary battery according to claim 1, wherein the thickness of said olefine adhesive layer is 0.5 μm to 100 μm .

6. A nonaqueous-electrolyte secondary battery according to claim 1, wherein the thickness of said coating layer is 1

μm to 100 μm.

7. A nonaqueous-electrolyte secondary battery according to claim 1, wherein an electrolyte which constitutes said battery element is a gel electrolyte or a solid electrolyte containing matrix polymer and lithium salt.
8. A nonaqueous-electrolyte secondary battery according to claim 7, wherein said matrix polymer is polyvinylidene-fluoride and/or copolymer of vinylidene-fluoride and hexafluoropropylene.
9. A nonaqueous-electrolyte secondary battery according to claim 1, wherein said negative electrode which constitutes said battery element is a negative electrode containing a material which is capable of doping/dedoping lithium.
10. A nonaqueous-electrolyte secondary battery according to claim 9, wherein said material which is capable of doping/dedoping lithium is a carbon material.
11. A nonaqueous-electrolyte secondary battery according to claim 1, wherein said positive electrode which constitutes said battery element is a positive electrode containing a composite oxide of lithium and transition metal.

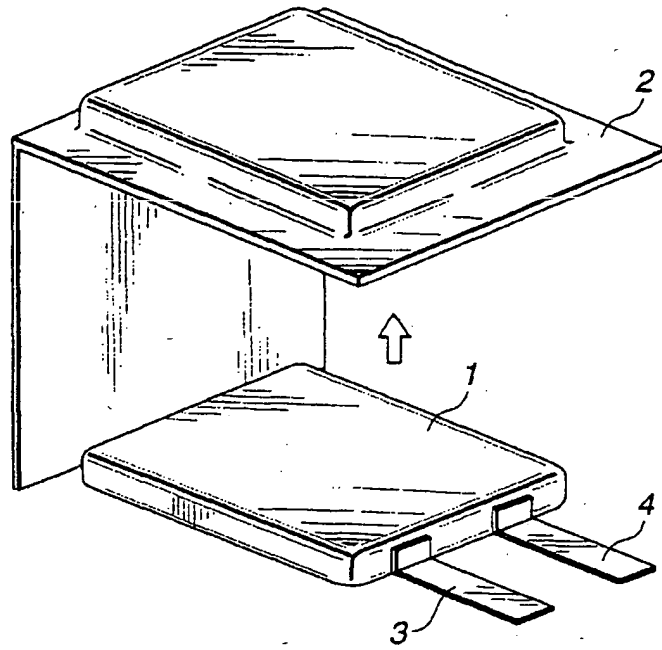


FIG.1

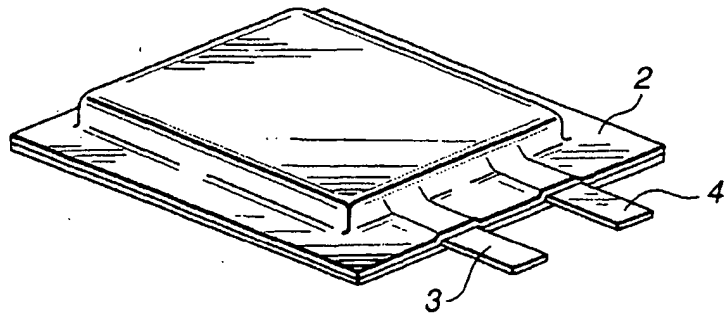


FIG.2

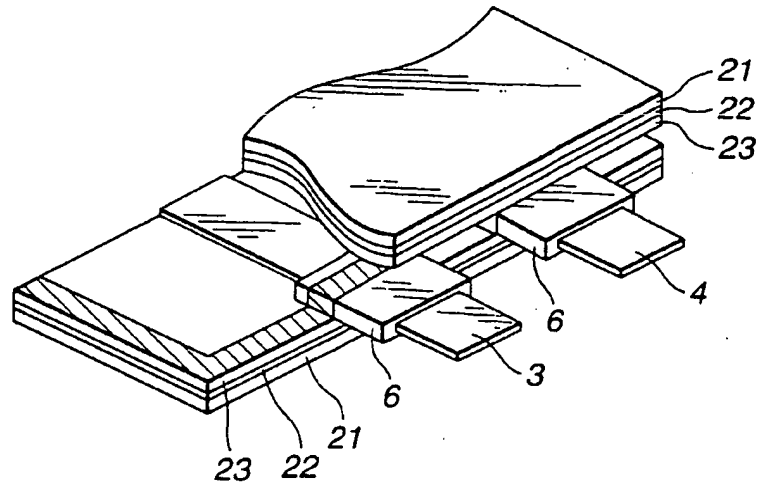


FIG.3

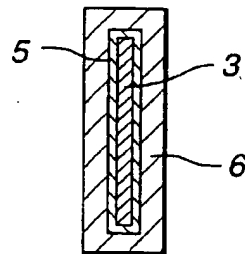


FIG.4



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 99 12 1063

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
D, A	EP 0 852 404 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 8 July 1998 (1998-07-08) * page 2, line 33 - line 50 * * page 3, line 14 - line 37 * * page 4, line 3 - line 22 * * page 4, line 31 - line 37 * * figures 1,2; example 1 *	1,3,5, 9-11	H01M2/06 H01M2/08 H01M2/30 H01M10/40 H01M2/02
P, A	EP 0 938 145 A (SONY CORP) 25 August 1999 (1999-08-25) * page 5, line 18 - line 22 * * page 2, line 31 - line 38 * * page 5, line 39 - line 44 * * page 6, line 8 - line 17 * * page 7, line 1 - line 15 * * page 7, line 48 - page 8, line 7 * * page 9, line 48 - line 54 * * page 11, line 3 - line 15 * * page 12, line 6 - line 21 * * page 15, line 43 - line 45 * * claims 1,4,14-16; figures 8,9A,9B *	1,5-7, 9-11	
A	EP 0 862 227 A (SONY CORP) 2 September 1998 (1998-09-02) * column 3, line 49 - column 4, line 23 * * column 4, line 42 - line 58 * * column 6, line 1 - line 22 * * column 6, line 39 - line 48 * * column 7, line 1 - line 5 * * column 8, line 44 - column 9, line 8 * * figure 7; examples 4,6 *	1,3,6,7, 9-11	H01M
The present search report has been drawn up for all claims			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 17 February 2000	Examiner Gamez, A
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document	

EPO FORM 1603 (03/02) (P/0011)

European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 99 12 1063

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
A	WO 97 24771 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO ; OKADA AKIHIKO (JP); CHINO SHINJI (JP);) 10 July 1997 (1997-07-10) - & EP 0 874 408 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 28 October 1998 (1998-10-28) * page 2, line 5 - line 10 * * page 3, line 5 - line 13 * * page 5, line 5 - line 7 * * page 5, line 18 - line 25 * * page 7, line 20 - line 23 * * page 8, line 28 - line 43 *	1	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 17 February 2000	Examiner Gamez, A
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document			

EPO FORM 1503 (03.02.2000)

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 99 12 1063

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

17-02-2000

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0852404	A	08-07-1998	JP 9288998 A	04-11-1997
			US 6001505 A	14-12-1999
			WO 9740540 A	30-10-1997
EP 0938145	A	25-08-1999	JP 11312514 A	09-11-1999
EP 0862227	A	02-09-1998	JP 10302756 A	13-11-1998
			CN 1192058 A	02-09-1998
			SG 63814 A	30-03-1999
WO 9724771	A	10-07-1997	JP 9180689 A	11-07-1997
			EP 0874408 A	28-10-1998

EP 0 996 179 A1

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-133218

(P2000-133218A)

(43) 公開日 平成12年5月12日 (2000.5.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 M	2/06	H 0 1 M 2/06	K 5 H 0 0 3
	2/02	2/02	K 5 H 0 1 1
	2/08	2/08	K 5 H 0 2 2
	2/30	2/30	B 5 H 0 2 9
	4/58	4/58	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-303086

(22) 出願日 平成10年10月23日 (1998. 10. 23)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 畠沢 剛信

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 八田 一人

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

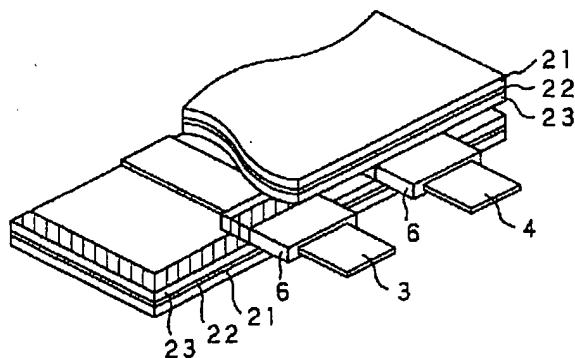
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 外装材の熱溶着部において、耐透湿性を損なうことなく電極端子リードの密着性を十分に確保する。

【解決手段】 ラミネートフィルムからなる外装材に電池素子を收容し、熱溶着により封入するとともに、電池素子を構成する各電極と導通される電極端子リードを熱溶着部を介して外装材の外部に露出させる。このとき、電極端子リードの熱溶着部に対応する位置を、チタネート系カップリング剤を含むオレフィン系接着剤層及び上記ラミネートフィルムの最内層と同じ樹脂よりなる被覆層により被覆する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラミネートフィルムからなる外装材に電池素子が收容され、熱溶着により封入されるとともに、上記電池素子を構成する各電極と導通される電極端子リードが熱溶着部に挟まれて外装材の外部に露出されてなる非水電解質二次電池において、上記電極端子リードのうちの少なくともいずれか1本は、上記熱溶着部に対応してチタネート系カップリング剤を含むオレフィン系接着剤層及び上記ラミネートフィルムの最内層と同じ樹脂よりなる被覆層により被覆されていることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 上記チタネート系カップリング剤を含むオレフィン系接着剤層及び上記ラミネートフィルムの最内層と同じ樹脂よりなる被覆層により被覆されてなる電極端子リードは、負極用の電極端子リードであることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 上記負極用の電極端子リードがニッケルよりなることを特徴とする請求項2記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 上記オレフィン系接着剤層におけるチタネート系カップリング剤の含有量が0.3～20重量%であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 上記オレフィン系接着剤層の厚みが0.5～100 μ mであることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 上記被覆層の厚みが1～100 μ mであることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 上記電池素子を構成する電解質が、マトリクス高分子及びリチウム塩を含むゲル電解質又は固体電解質であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】 上記マトリクス高分子が、ポリビニリデンフルオライド及び／又はビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンの共重合体であることを特徴とする請求項7記載の非水電解質二次電池。

【請求項9】 上記電池素子を構成する負極は、リチウムをドーブ、脱ドーブし得る材料を含む負極であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項10】 上記リチウムをドーブ、脱ドーブし得る材料が炭素材料であることを特徴とする請求項9記載の非水電解質二次電池。

【請求項11】 上記電池素子を構成する正極は、リチウムと遷移金属の複合酸化物を含む正極であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ラミネートフィルムからなる外装材に電池素子を收容してなる非水電解質

二次電池に関するものであり、特に、電極端子リードの外装材との熱溶着部の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、カメラ一体型VTR、携帯電話、携帯用コンピューター等のポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。そしてこれらの電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池、なかでも非水電解質二次電池（いわゆるリチウムイオン電池）について、薄型や折り曲げ可能な電池の研究開発が活発に進められている。

【0003】 このような形状自在な電池の電解質として固体化した電解液の研究は盛んであり、特に可塑剤を含んだ固体電解質であるゲル状の電解質や高分子にリチウム塩を溶かし込んだ高分子固体電解質が注目を浴びている。

【0004】 一方で、こうした電池の薄型軽量というメリットを生かすべく、プラスチックフィルムやプラスチックフィルムと金属を張り合わせたいわゆるラミネートフィルムを用いて封入するタイプの電池が種々検討されている。このような電池では、いかにして金属管同等以上の密封信頼性を確保できるかが重要な課題の一つとなっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このような要求に対して、例えば特開昭56-71278号公報において、シート状電池封入体から外部へ電極端子を取り出す際、予めリード線に樹脂被覆したものをを用いて密封性の向上を図る試みが提案されている。

【0006】 また、特開平3-62447号公報では、封入体のシール部分の樹脂にアクリル酸変性のポリエチレン、もしくはアクリル酸変性のポリプロピレンを使用することで密着性の向上を図る試みが提案されている。

【0007】 さらに、特開平9-288998号公報では、シート状電池封入体から外部へ電極端子を取り出す際、予めリード線にマレイン酸変性ポリオレフィン樹脂被覆したものをを用い、封入体のシール部分の樹脂にもマレイン酸変性ポリオレフィン樹脂を使用することで密着性の向上を図る試みも提案されている。

【0008】 しかしながら、特開昭56-71278号公報記載の方法では、電池封入体が樹脂単体で形成されているため水分が樹脂を透過して侵入したり、電解液が樹脂を透過して揮発することを免れず、有機溶媒系の固体電解質を利用した電池への使用に適さない。

【0009】 また、特開平3-62447号公報や特開平9-288998号公報記載の方法では、電極端子金属との密着性の向上を図るために、樹脂全体の極性を上げてしまっており、密着性自身は向上するものの同時に水分との親和性も上がってしまい、結局、長期的には水分が侵入し易くなるという問題を免れない。

【0010】 本発明は、かかる従来の実情に鑑みて提案

されたものであり、外装材の熱溶着部において、耐透湿性を損なうことなく電極端子リードの密着性を十分に確保すること目的とし、これにより防湿機能に優れ、充放電サイクル寿命の長い非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明は、ラミネートフィルムからなる外装材に電池素子が収容され、熱溶着により封入されるとともに、上記電池素子を構成する各電極と導通される電極端子リードが熱溶着部に挟まれて外装材の外部に露出されてなる非水電解質二次電池において、上記電極端子リードのうちの少なくともいずれか1本は、上記熱溶着部に対応してチタネート系カップリング剤を含むオレフィン系接着剤層及び上記ラミネートフィルムの最内層と同じ樹脂よりなる被覆層により被覆されていることを特徴とするものである。

【0012】電極端子リードの熱溶着部に対応する位置をチタネート系カップリング剤を含むオレフィン系接着剤層で被覆することにより、金属材料よりなる電極端子リードの樹脂材料に対する密着性が大幅に改善される。

【0013】このオレフィン系接着剤層は、電極端子リードに対応する部分にのみ設けられているので、水分に対する親和性が上がるのは極めて僅かな部分であり、水分の侵入はほとんど回避することができる。

【0014】また、オレフィン系接着剤層の外側をさらにラミネートフィルムの最内層と同じ樹脂よりなる被覆層により被覆することにより、外装材と一体化して密着性がさらに良好なものとなるとともに、上記オレフィン系接着剤層を覆うことになり、結果としてこの部分からの水分の侵入が大幅に抑制される。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用した非水電解質二次電池の構成について、図面を参照しながら説明する。

【0016】本発明の非水電解質二次電池は、例えば固体電解質電池、またはゲル状電解質電池であり、図1及び図2に示すように、正極活物質層と負極活物質層との間に固体電解質、またはゲル状電解質を配設してなる電池素子1をラミネートフィルムよりなる外装材2に収容し、周囲を熱溶着することにより封入されてなるものである。

【0017】上記電池素子1には、電池素子1を構成する負極と電気的に接続される負極端子リード3、及び正極と電気的に接続される正極端子リード4が設けられており、これら負極端子リード3、正極端子リード4は、外装材2の外方へと引き出されている。

【0018】そして、本発明の非水電解質二次電池においては、電池素子1を封入する際に、外装材2の熱溶着部に挟まれて外装材2の外部に露出する負極端子リード

3、正極端子リード4は、少なくともラミネートフィルムに挟持され熱溶着される部分が、耐透湿性を損なうことなく端子金属との十分な密着性及びラミネートフィルム最内層との十分な密着性を得るために、チタネート系カップリング剤を含んだオレフィン系接着剤層及び上記ラミネートフィルムの最内層と同じ樹脂で被覆されている。

【0019】この構造を図3に示す。外装材2は、例えば外装保護層21、アルミニウム層22、熱溶着層（ラミネート最内層）23の3層からなり、周囲を熱溶着することにより封止される。したがって、外装材2の周囲が所定の幅で熱溶着部2aとされ、この部分の熱溶着層23同士が互いに熱溶着されることになる。

【0020】したがって、上記負極端子リード3や正極端子リード4は、この熱溶着部2aを横切って外装材2の外部に引き出される。

【0021】本発明では、これら負極端子リード3や正極端子リード4の上記熱溶着部2aと対応する位置に、オレフィン系接着剤層5及び被覆層6を被覆形成する。図4は、負極端子リード3を例に、この被覆構造を示すものであり、負極端子リード3は、先ずオレフィン系接着剤層5により被覆され、さらにその外側が外装材2を構成するラミネートフィルムの最内層（熱溶着層23）と同じ樹脂よりなる被覆層6により被覆されている。

【0022】上記オレフィン系接着剤層5に用いるオレフィン系樹脂としては、一般に市販されている耐湿グレードのポリエチレン、ポリプロピレンや変性ポリエチレン、変性ポリプロピレンなど、各種オレフィン系樹脂を使用することができる。また、例えば住友化学社製、商品名ボンダインや出光石油化学社製、商品名ポリタックなどに代表されるような接着性ポリオレフィン樹脂を使用しても良い。またこれらの2種以上を混合して使用しても良い。これらをトルエンなどの溶剤に希釈して溶液とし、電極端子リード表面に刷毛やディスペンサー等で塗布した後、加熱乾燥するなどの手法でオレフィン系接着剤層5を形成することができる。

【0023】このオレフィン系接着剤層5に、以下に例示するようなチタネート系カップリング剤を適量混合することで、耐透湿性を損なうことなく端子金属との十分な密着性及びラミネートフィルム最内層樹脂との十分な密着性を得ることがさらに確実となる。

【0024】上記チタネート系カップリング剤としては、例えばジイソプロポキシビス（エチルアセトアセート）チタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタン、テトラステアリルオキシチタン、テトラメトキシチタン等、一般式 $Ti(OR)_4$ （Rは炭化水素）で表されるテトラアルコキシチタン化合物、もしくは、これらとカルボン酸無水物との反応で得られるアシレート化合物が挙げられる。

【0025】あるいは、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン、イソプロポキシ（2-エチルー1, 3-ヘキサンジオラト）チタン、ジ（2-エチルヘキソキシ）ビス（2-エチルー1, 3-ヘキサンジオラト）チタン、ジ-n-ブトキシビス（トリエタノールアミナト）チタン、テトラアセチルアセトネートチタン、ヒドロキシビス（ラクタト）チタン等、一般式 $(HOY O)_2Ti(OR)_2$ 又は $(H_2NYO)_2Ti(OR)_2$ （Y, Rは炭化水素）で表されるチタンキレート化合物が挙げられる。

【0026】もしくは、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ-n-ドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルピロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2, 2-ジアリルオキシメチルー1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルピロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルピロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリロイルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチル, アミノエチル）チタネート等のチタン化合物やアルコキシポリチタニルアシレート化合物等の中から選ばれる一種類、もしくは2種類以上の混合物で構成されるようなチタネート系カップリング剤を挙げることができる。

【0027】これらチタネート系カップリング剤の1種、もしくは2種以上を混合して上記オレフィン系接着剤層5に配合すればよい。

【0028】一方、上記オレフィン系接着剤層5上に被覆される被覆層6には、ラミネートフィルムの最内層と同じ樹脂が用いられ、一般に市販されている耐湿グレードのポリエチレン、ポリプロピレンや変性ポリエチレン、変性ポリプロピレンなど各種オレフィン系樹脂を使用することができる。接着法としては上記オレフィン系樹脂のフィルムを用いて熱圧着、熱溶着しても良い、インサート成形等の手法をもって形成しても良い。

【0029】電極端子リード（負極端子リード3、正極端子リード4）は、正負極それぞれの集電体に接合されており、材質としては、正極端子リード4は、高電位で溶解しないものとして、アルミニウム、チタン、もしくはこれらの合金などが望ましい。負極端子リード3は、銅またはニッケル、またはこれらの合金などが使用できる。

【0030】特に、ニッケル等よりなる負極端子リード3において密着性が問題になることから、場合によって

は負極端子リード3にのみオレフィン系接着剤層5や被覆層6を設けるようにしてもよい。

【0031】ラミネートフィルムの最内層には、耐電解液性および耐透湿性が要求される。これらを満たす材料としては、ポリエチレンやポリプロピレンもしくはこれらの各種変性品が好ましいが、このような樹脂は、電極端子の金属との密着性に乏しい。単に金属との密着性を向上するのであれば、アクリル酸変性やマレイン酸変性またはアイオノマー化などで極性を上げた樹脂を使用する手段もあるが、このような手法で極性を上げると、これに付随して水分との親和性も上がってしまうため、得られるものは初期の密着性だけであり、経時的には無変性品以上に水分が侵入し、密着性自身も低下して最後には多量の水分を透過してしまう。したがって、電極端子の金属との密着性を得るために、電極端子リード上に設ける樹脂やラミネートフィルムの最内層にこのような極性改善されたオレフィン系樹脂を使用するのは得策ではない。

【0032】本発明では、チタネート系カップリング剤が適量配合された、耐湿性を損なわずに金属との密着性が改善された接着剤層5が、電極端子リードの金属上に形成されているので、水分透過の極めて小さい、電極端子リードの金属とラミネートフィルムの最内層のオレフィン樹脂との接着状態を得ることができる。

【0033】さらには、上記接着剤層5がラミネートフィルムの最内層と同等の樹脂（被覆層6）で被覆されているので、オレフィン系接着剤が使用前に吸湿することを抑えることも可能であり、ラミネートフィルムの最内層である極性改善をしていない耐湿性の高い樹脂との強固な熱溶着を得ることができる。

【0034】ここで、オレフィン系接着剤は、オレフィン系樹脂にチタネート系カップリング剤を0.3~20重量%、より好ましくは0.5~10重量%含有して構成される。

【0035】チタネート系カップリング剤が0.3重量%以下では接着性が改善されない。20重量%以上では、カップリング剤の凝集が強く、脆弱な接着剤層になってしまう。強固な接着性を得るには0.5重量%以上が好ましく、均一な材質を得るためには10重量%以下が好ましい。

【0036】上記チタネート系カップリング剤を含有したオレフィン系接着剤層5の厚みが0.5μm以下では、接着性が改善されない。100μm以上では接着層の機械強度が保てない。1μm以下では均一に層を形成する作業が困難であり、50μm以上では接着層からの透湿量が無視できなくなる。

【0037】チタネート系カップリング剤を含有したオレフィン系接着剤層5上に形成される、ラミネートフィルムの最内層と同じ樹脂からなる被覆層6の厚みは1μm以上100μm以下、より好ましくは5μm以上50

μm 以下である。 $1\mu\text{m}$ 以下では、オレフィン系接着剤層5に対する使用前の防湿機能を果たせない。 $100\mu\text{m}$ 以上では、この層からの透湿量が無視できなくなる。

【0038】この層をオレフィン系接着剤層5上に形成する際に簡便で確実な手法として熱溶着を用いることができるが、 $5\mu\text{m}$ 以下では溶着の際に厚み変動して $1\mu\text{m}$ 近くになってしまうことを考慮すると、 $5\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。また、この層はオレフィン系接着剤層5とラミネートフィルム最内層との仲介層であることを考えると不必要に厚くすることは意味がなく、また熱溶着時の電熱ロスなどを考慮すると $50\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0039】一方、上記電池素子1であるが、例えば固体電解質電池、またはゲル状電解質電池を考えた場合、高分子固体電解質に使用する高分子材料としては、シリコンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリフォスファゼン変成ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、及びこれらの複合ポリマーや架橋ポリマー、変成ポリマーなどもしくはフッ素系ポリマーとして、たとえばポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-co-テトラフルオロエチレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-co-トリフルオロエチレン)などおよびこれらの混合物が各種使用できるが、勿論、これらに限定されるものではない。

【0040】正極活物質層または負極活物質層に積層されている固体電解質、またはゲル状電解質は、高分子化合物と電解質塩と溶媒、(ゲル電解質の場合は、さらに可塑剤)からなる溶液を正極活物質層または負極活物質層に含浸させ、溶媒を除去し固体化したものである。正極活物質層または負極活物質層に積層された固体電解質、またはゲル状電解質は、その一部が正極活物質層または負極活物質層に含浸されて固体化されている。架橋系の場合は、その後、光または熱で架橋して固体化される。

【0041】ゲル状電解質は、リチウム塩を含む可塑剤と2重量%以上～30重量%以下のマトリクス高分子からなる。このとき、エステル類、エーテル類、炭酸エステル類などを単独または可塑剤の成分として用いることができる。

【0042】ゲル状電解質を調整するにあたり、このような炭酸エステル類をゲル化するマトリクス高分子としては、ゲル状電解質を構成するのに使用されている種々の高分子が利用できるが、酸化還元安定性から、たとえばポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)などのフッ素系高分子を用いることが望ましい。

【0043】高分子固体電解質は、リチウム塩とそれを溶解する高分子化合物からなり、高分子化合物として

は、ポリ(エチレンオキシド)や同架橋体などのエーテル系高分子、ポリ(メタクリレート)エステル系、アクリレート系、ポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)などのフッ素系高分子などを単独、または混合して用いることができるが、酸化還元安定性から、たとえばポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)などのフッ素系高分子を用いることが望ましい。

【0044】このようなゲル状電解質または高分子固体電解質に含有させるリチウム塩として通常の電池電解液に用いられるリチウム塩を使用することができ、リチウム化合物(塩)としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0045】たとえば、塩化リチウム臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩素酸リチウム、過塩素酸リチウム、臭素酸リチウム、ヨウ素酸リチウム、硝酸リチウム、テトラフルオロほう酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、酢酸リチウム、ビス(トリフルオロメタンスルフォニル)イミドリチウム、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 等を挙げることができる。

【0046】これらリチウム化合物は単独で用いても複数を混合して用いても良いが、これらの中で LiPF_6 、 LiBF_4 が酸化安定性の点から望ましい。

【0047】リチウム塩を溶解する濃度として、ゲル状電解質なら、可塑剤中に0.1～3.0モルで実施できるが、好ましくは0.5から2.0モル/リットルで用いることができる。

【0048】本発明の電池は、上記のような炭酸エステルを含むゲル状電解質もしくは固体電解質を使用する以外は、従来のリチウムイオン電池と同様に構成することができる。

【0049】すなわち、リチウムイオン電池を構成する場合の負極材料としては、リチウムをドーブ、脱ドーブできる材料を使用することができる。このような負極の構成材料、たとえば難黒鉛化炭素系材料や黒鉛系材料の炭素材料を使用することができる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス)、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。このほか、リチウムをドーブ、脱ドーブできる材料としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や SnO_2 等の酸化物を使用することもできる。このような材料から負極を形成するに際しては、公知の結着剤等を添加することができる。

【0050】正極は、目的とする電池の種類に応じて、金属酸化物、金属硫化物または特定の高分子を正極活

質として用いて構成することができる。たとえばリチウムイオン電池を構成する場合、正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 $NbSe_2$ 、 V_2O_5 等のリチウムを含有しない金属硫化物あるいは酸化物や、 $LiMO_2$ （式中Mは一種以上の遷移金属を表し、xは電池の充放電状態によって異なり、通常0.05以上1.10以下である。）を主体とするリチウム複合酸化物等を使用することができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属Mとしては、Co、Ni、Mn等が好ましい。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_yCo_{1-y}O_2$ （式中、 $0 < y < 1$ である。）、 $LiMn_2O_4$ 等を挙げることができる。これらリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。正極には、これらの正極活物質の複数種をあわせて使用してもよい。また、以上のような正極活物質を使用して正極を形成するに際して、公知の導電剤や結着剤等を添加することができる。

【0051】

【実施例】次に、本発明を適用した具体的な実施例及び比較例について、実験結果に基づいて説明する。

【0052】サンプル電池の作製

まず、負極を次のように作製した。

【0053】粉砕した黒鉛粉末90重量部と、結着剤としてポリ（ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン）10重量部とを混合して負極合剤を調製し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させスラリー状とした。そして、このスラリーを負極集電体である厚さ10 μ mの帯状銅箔の片面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形し、負極を作製した。

【0054】一方、正極を次のように作製した。

【0055】正極活物質（ $LiCoO_2$ ）を得るために、炭酸リチウムと炭酸コバルトを0.5モル対1モルの比率で混合し、空气中、900℃で5時間焼成した。次に、得られた $LiCoO_2$ 91重量部、導電剤として黒鉛6重量部、結着剤としてポリ（ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン）10重量部とを

混合して正極合剤を調製し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させスラリー状とした。そして、このスラリーを正極集電体である厚さ20 μ mの帯状アルミニウム箔の片面に均一に塗布し、乾燥した後、ロールプレス機で圧縮成形し、正極を作製した。

【0056】さらに、ゲル状電解質を次のようにして得た。

【0057】負極、正極上に炭酸エチレン（EC）42.5重量部、炭酸プロピレン（PC）42.5重量部、 $LiPF_6$ 15重量部からなる可塑剤30重量部に、重量平均分子量Mw60万のポリ（ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン）10重量部、そして炭酸ジエチル60重量部を混合溶解させた溶液を均一に塗布し、含浸させ、常温で8時間放置し、炭酸ジメチルを気化、除去しゲル状電解質を得た。

【0058】ゲル状電解質を塗布した負極、及び正極をゲル状電解質側をあわせ、圧着することで面積2.5cm \times 4.0cm、厚さ0.3mmの平板型ゲル状電解質電池を作製した。

【0059】極板の活物質層が塗工されていない部分（正極はアルミ箔、負極は銅箔）上にアルミニウムからなる正極端子リード及びニッケルからなる負極端子リードを溶接した後、ラミネートフィルムからなる封入体に挿入し、200℃、10秒の条件でシール機によりシール幅5mmで熱融着し、試験電池とした。

【0060】実施例及び比較例

表1に示すように、それぞれ材料構成、チタネートカップリング剤含有量、端子リード上の接着剤層の厚み、接着剤層上に被覆したオレフィン樹脂（被覆層）の厚み、処理を施した端子を設定し、上記試験電池の作製の項の記載に準じて試験電池を作製した。

【0061】正極もしくは負極の一方のみに処理を施した場合、他方の電極には接着剤を用いずにラミネートフィルム最内層と同様の樹脂フィルムだけをあらかじめ熱溶着した。

【0062】

【表1】

	材料組成	カップリング剤含有量 (wt%)	端子リード上の接着剤層の厚み (μm)	接合剤層上に被覆したオレフィン樹脂の厚み (μm)	処理を施した端子
実施例1	A-I	3	15	15	正極用A1のみ
実施例2					負極用Niのみ
実施例3					正負両極
実施例4	A-ロ	7	3	30	正極用A1のみ
実施例5					負極用Niのみ
実施例6					正負両極
実施例7	A-ハ	5	10	20	正極用A1のみ
実施例8					負極用Niのみ
実施例9					正負両極
実施例10	B-I	5	10	15	正極用A1のみ
実施例11					負極用Niのみ
実施例12					正負両極
実施例13	B-ロ	8	10	20	正極用A1のみ
実施例14					負極用Niのみ
実施例15					正負両極
実施例16	B-ハ	4	15	20	正極用A1のみ
実施例17					負極用Niのみ
実施例18					正負両極
実施例19	C-I	4	15	20	正極用A1のみ
実施例20					負極用Niのみ
実施例21					正負両極
実施例22	C-ロ	7	7	30	正極用A1のみ
実施例23					負極用Niのみ
実施例24					正負両極
実施例25	C-ハ	2	10	15	正極用A1のみ
実施例26					負極用Niのみ
実施例27					正負両極
比較例1	A-I	3	15	150	正負両極
比較例2				1	
比較例3	A-ロ	7	0.3	30	正負両極
比較例4			120		
比較例5			0.7		
比較例6	A-ハ	0.1	10	20	正負両極
比較例7		0.4			
比較例8		12			
比較例9	D-ニ			100	正負両極
比較例10	E-ホ				
比較例11	F-ヘ				

【0063】なお、表1において、ラミネートフィルム最内層に用いた樹脂は下記の通りである。

【0064】A: CPP (キャストポリプロピレン)

B: PE (ポリエチレン) 変性CPP

C: LLDPE (直鎖状低密度ポリエチレン)

D: マレイン酸変性LLDEP

E: マレイン酸変性CPP

F: アクリル酸変性PE

また、電極端子リード上に施した接着剤層の組成は下記の通りである。

【0065】イ: EPR (エチレンプロピレンゴム) 20重量%、トルエン40重量%、キシレン40重量%からなる混合物を60℃で混合溶解し、表1の組成となるようにジイソプロポキシビス (エチルアセトアセテート) チタンを添加した。塗布後、150℃で1時間乾燥した。

【0066】ロ: PE変性したCPP 20重量%、デカリン10重量%、トルエン70重量%からなる混合物を40℃で混合溶解し、表1の組成となるようにテトライソプロポキシチタンを添加した。塗布後、150℃で1時間乾燥した。

【0067】ハ: EPR 10重量%、PE変性したCP

P 10重量%、デカリン10重量%、トルエン70重量%からなる混合物を40℃で混合溶解し、表1の組成となるようにテトラ-*n*-ブトキシチタンを添加した。塗布後、150℃で1時間乾燥した。

【0068】ニ: マレイン酸変性LLCEPの100μm厚のフィルムを電極端子上下面で向かい合わせに熱溶着した。

【0069】ホ: マレイン酸変性CPPの100μm厚のフィルムを電極端子上下面で向かい合わせに熱溶着した。

【0070】ヘ: アクリル酸変性PEの100μm厚のフィルムを電極端子上下面で向かい合わせに熱溶着した。

【0071】評価

実施例1~27及び比較例1~11の試験電池について、70℃、相対湿度90%の恒温恒湿槽に入れ、720時間後にカールフィッシャー法による水分測定を行った。

【0072】また、実施例1~27及び比較例1~11の電池について、40℃、相対湿度65%の恒温恒湿槽に入れ、理論容量の2時間率放電 (1/2C) において500回の充放電サイクル試験を行い、放電容量の維持

率を測定した。

【0073】結果を表2に示す。

【0074】

【表2】

	水分濃度 (ppm)	放電容量維持率 (%)
実施例1	3	90
実施例2	3	90
実施例3	2	93
実施例4	5	90
実施例5	3	90
実施例6	1	95
実施例7	4	89
実施例8	3	91
実施例9	2	97
実施例10	5	90
実施例11	3	90
実施例12	1	96
実施例13	3	91
実施例14	3	91
実施例15	1	96
実施例16	2	91
実施例17	4	90
実施例18	2	93
実施例19	3	92
実施例20	2	92
実施例21	1	95
実施例22	4	90
実施例23	2	91
実施例24	1	96
実施例25	3	90
実施例26	2	91
実施例27	1	95
比較例1	12	70
比較例2	7	78
比較例3	9	75
比較例4	9	77
比較例5	8	75
比較例6	9	80
比較例7	7	78
比較例8	7	77
比較例9	15	68
比較例10	15	70
比較例11	97	30

【0075】表2から明らかなように、オレフィン樹脂の極性向上に頼らず電極端子リードとの密着性を向上させ、且つ、接着剤層及びその上に設置されるオレフィン樹脂層を不用意に厚くせず最適な厚みとした実施例1～27では水分の侵入もきわめて少なく良好なサイクル特性を示すことが確認された。比較例1～8は、層の厚みが最適化されていないことやカップリング剤の量が適当でないことで、実施例と比較して防湿機能でやや劣る。比較例9～11に至っては、用いる樹脂自身の吸湿性のためか、さらに劣る結果が確認された。

【0076】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明においては、外装材との熱溶着部において、耐透湿性を損なうことなく電極端子リードの密着性を十分に確保することが可能であり、これにより防湿機能に優れ、充放電サイクル寿命の長い非水電解質二次電池を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明が適用される非水電解質二次電池の一構成例を示す分解斜視図である。

【図2】本発明が適用される非水電解質二次電池の一構成例を示す概略斜視図である。

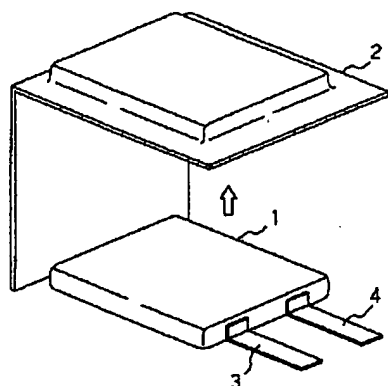
【図3】外装材の熱溶着部を一部破断して示す概略斜視図である。

【図4】負極端子リードの断面図である。

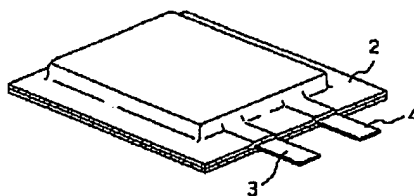
【符号の説明】

1 電池素子、2 外装材、3 負極端子リード、4 正極端子リード、5 オレフィン系接着剤層、6 被覆層、23 熱溶着層

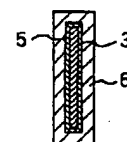
【図1】



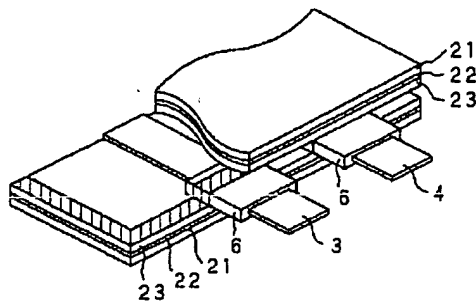
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

テーマコード (参考)

Z

B

(72) 発明者 原 富太郎

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ
ー株式会社内

F ターム (参考) 5H003 AA03 BB01 BB05

5H011 AA10 AA17 CC02 CC06 CC10

DD13 EE04 FF04 GG01 GG08

HH01 HH02 HH12 KK01 KK02

5H022 AA09 BB11 BB22 CC02 EE03

EE10

5H029 AJ04 AJ05 AJ15 AK02 AK03

AK05 AK18 AL02 AL06 AL07

AL08 AL16 AM00 AM01 AM07

AM11 AM16 BJ04 CJ05 CJ08

CJ22 DJ02 DJ03 DJ05 EJ01

EJ11 EJ12 EJ14 HJ01 HJ04